

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-108031

(43)Date of publication of application : 22.06.1984

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

(21)Application number : 57-218088

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 13.12.1982

(72)Inventor : NAKANO TSUNETOMO
YASUNO HIROSHI
NISHIO KAZUAKI

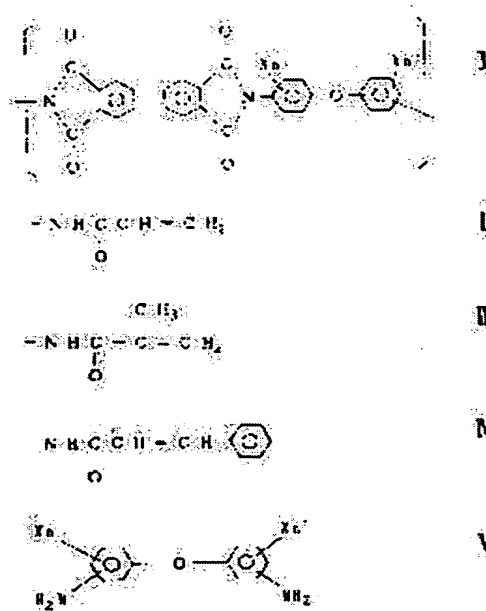
(54) PHOTSENSITIVE POLYIMIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photosensitive polyimide containing a structure unit represented by a specific formula, soluble in an organic solvent, having excellent heat resistance and electrical and mechanical characteristics, and suitable as a material for forming an insulation film and passivation film on a solid-state element in semiconductor industry.

CONSTITUTION: The objective photosensitive polyimide contains the structure unit of formula I (X is group of formula II-IV; n and n' are number of the substituent groups and are 0 or 2; $1 \leq n+n' \leq 4$). The photosensitive polyimide can be prepared by polymerizing a biphenyltetracarboxylic acid (dianhydride) (e.g. 3,3', 4,4'-biphenyltetracarboxylic acid) and an aromatic diamine compound of formula V (e.g. 4-acrylamino-3,4'-diaminodiphenyl ether) having photosensitive group, and subjecting the dehydrative cyclization (imidation) of the resultant polyamic acid.

USE: Interlayer insulation material for semiconductor integrated circuit, multi-layer printed circuit board, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭59—108031

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 73/10

識別記号

庁内整理番号
7342—4 J

④ 公開 昭和59年(1984)6月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

④ 感光性ポリイミド

市原市五井南海岸 8 番の 1 字部
興産株式会社高分子研究所内

② 特 願 昭57—218088

⑦ 発 明 者 西尾一章

② 出 願 昭57(1982)12月13日

市原市五井南海岸 8 番の 1 字部
興産株式会社高分子研究所内

⑦ 発 明 者 中野常朝

市原市五井南海岸 8 番の 1 字部
興産株式会社高分子研究所内

⑧ 出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市西本町 1 丁目12番32号

⑦ 発 明 者 安野弘

⑨ 代 理 人 弁理士 羽鳥修

明細書の浄書(内容に変更なし)

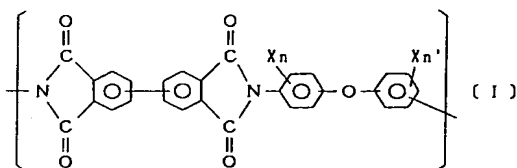
明 細 書

1. 発明の名称

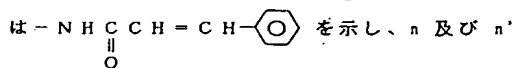
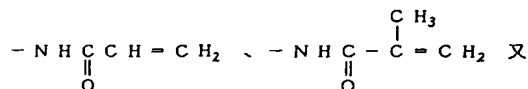
感光性ポリイミド

2. 特許請求の範囲

下記式 (I) で表される構造単位を含む、有機溶媒に可溶な感光性ポリイミド。



(但し式中、X は



$1 \leq n + n' \leq 4$ である。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は、感光基を含有する新規なポリイミド、詳しくは、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れ、半導体工業における固体素子への絶縁膜やパッシベーション膜の形成材料、及び半導体の集積回路や多層プリント配線板などの層間絶縁材料等として好適な、有機溶媒可溶性の感光性ポリイミドに関する。

半導体工業における固体素子への絶縁膜やパッシベーション膜の形成材料、及び半導体集積回路や多層プリント配線板などの層間絶縁材料は、耐熱性及び絶縁性に富むことが要請される。斯る観点から、上記のパッシベーション膜等を、絶縁性と共に耐熱性の高いポリイミドで形成することが種々提案されている(特開昭49—115541号公報、特開昭54—116216号公報、特開昭54—116217号公報及び特開昭56—45915号公報等参照)。

しかし、一般にこれらのうちポリイミドを用いたものは、溶媒不溶性であるので感光基を有して

特開昭59-108031(2)

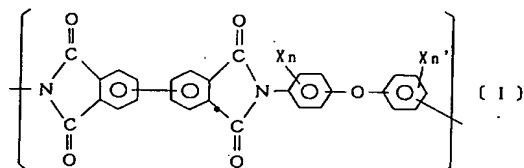
おらず、上述の提案においては、感光基を含有するポリマーは、何れもポリイミド前駆体であるポリアミック酸のカルボン酸をアミド化、エステル化など変性した形であり、ポリアミック酸を光硬化時にポリイミドとしたり、光硬化後ポストベークしてポリイミドとする必要がある。

また、有機溶媒可溶性のポリイミド（感光基を有しない）に、光硬化性を有する単量体を混合して光硬化させるようにした耐熱性フォトレジスト組成物（特開昭54-109828号公報等参照）もあるが、このような組成物は、光硬化性が劣り、しかも光硬化後のポリイミドの耐熱性も充分ではない。また、耐熱性に優れていて物性の優れている芳香族ポリイミドは、一般に溶媒に対する溶解性が劣るので、光硬化後未露光部を有機溶媒に溶解させる工程を含むレリーフパターンの形成には適さない。

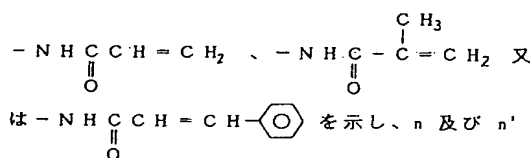
本発明者等は、上述の現状に鑑み、耐熱性、電気的及び機械的性質に優れたレリーフパターンを容易に形成し得る、ポリマーを提供することを目

的として種々検討した結果、特定の芳香族テトラカルボン酸二無水物などと感光基を有するジアミン化合物とから得られる芳香族ポリイミドが、感光性を有し且つ有機溶媒可溶性であり、上記目的を達成し得ることを知見した。

即ち、本発明は、上記知見に基づきなされたもので、下記式（I）で表される構造単位を含む、有機溶媒に可溶な感光性ポリイミドを提供するものである。



（但し式中、Xは



は置換基の数を表す、0～2の整数で、且つ $1 \leq n + n' \leq 4$ である。）

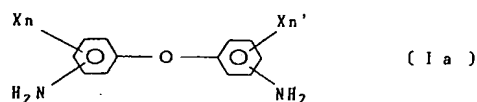
上記の本発明のポリイミドは、感光性を有し、耐熱性を有する芳香族ポリイミドを使用しているので、イミド化工程が不要であり、従来の非感光性ポリイミドのように画像形成用の別のフォトレジスト（光硬化性物質）を必要とせず、有機溶媒可溶性および種々の光重合開始剤と相溶性であるためレリーフパターンの形成に何等の支障も及ぼさない。

また感光性ポリアミック酸（ポリイミド前駆体）のようにイミド化工程を必要としないために、工程の簡略化のみならず、素子への熱的影響や収縮による歪や応力を与えることがないなどの多くの優れた効果がある。

以下に本発明の感光性ポリイミドについてその合成法と共に詳述する。

本発明の感光性ポリイミドは、特定の芳香族テトラカルボン酸類であるビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物などと、下記式（Ia）

で表される、感光基を有する芳香族ジアミン化合物とを重合してポリアミック酸となし、更に該ポリアミック酸を脱水閉環する（イミド化）ことにより合成される。



（但し式中、X、n及びn'は各々前記式（I）における定義と同一）

本発明の感光性ポリイミドの合成に用いられる上記ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物などとしては、具体的には3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物及び2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、またはその二無水物があげられ、上記テトラカルボン酸のエステル化物、塩などでもよい。

また、前記式（Ia）で表される芳香族ジアミン化合物としては、具体的には次のものをあげる

特開昭59-108031(3)

ことができるが、それらに限定されない。

(1) 2-(メタ)アクリルアミド-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

3-(メタ)アクリルアミド-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

2-(メタ)アクリルアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

3-(メタ)アクリルアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

4-(メタ)アクリルアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

などの(メタ)アクリルアミド基を1個有する芳香族ジアミン化合物。

(2) 4, 4'-ジ(メタ)アクリルアミド-3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、

2, 2'-ジ(メタ)アクリルアミド-3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、

3, 4'-ジ(メタ)アクリルアミド-4, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、

2, 4'-ジ(メタ)アクリルアミド-5, 4'-

ジアミノジフェニルエーテル、

などの(メタ)アクリルアミド基を2個有する芳香族ジアミン化合物。

(3) 2-シンナムアミド-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

3-シンナムアミド-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

2-シンナムアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

3-シンナムアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

4-シンナムアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、

などのシンナムアミド基を1個有する芳香族ジアミン化合物。

(4) 4, 4'-ジシンナムアミド-3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、

5, 5'-ジシンナムアミド-3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、

3, 4'-ジシンナムアミド-4, 3'-ジア

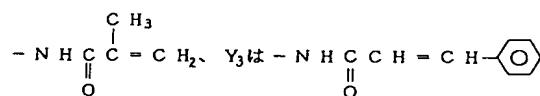
ミノジフェニルエーテル、

などのシンナムアミド基を2個有する芳香族ジアミン化合物。

(5) 3, 4, 4'-トリアクリルアミド-5, 3'-ジアミノジフェニルエーテルなどのアクリルアミド基を3個有する芳香族ジアミン化合物。

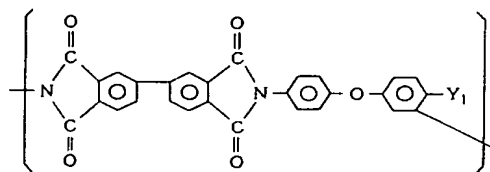
従って、本発明の感光性ポリイミドとしては、例えば次の構造単位からなるものがあげられる。

尚、下記式中、 Y_1 は $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 Y_2 は

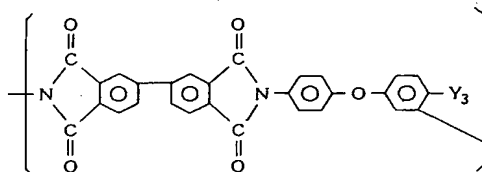


をそれぞれ示す。

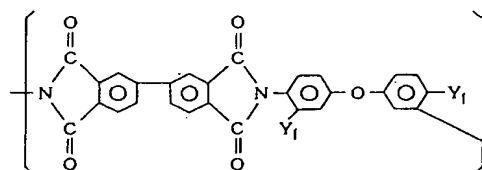
No. 1



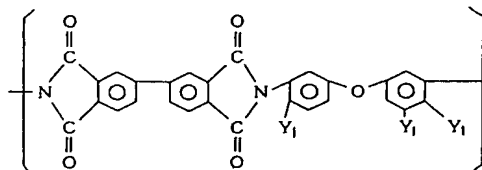
No. 2



No. 3



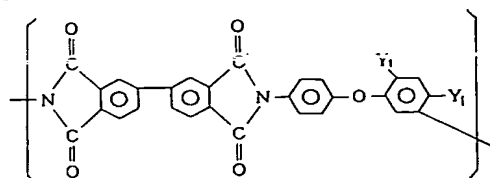
No. 4



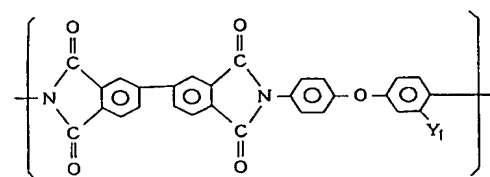
BEST AVAILABLE COPY

特開昭59-108031(4)

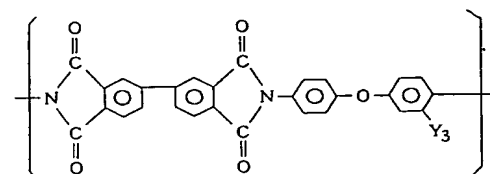
No. 5



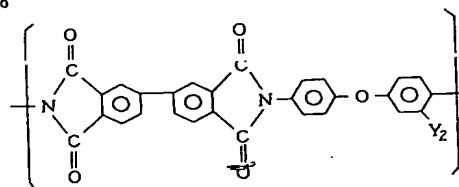
No. 6



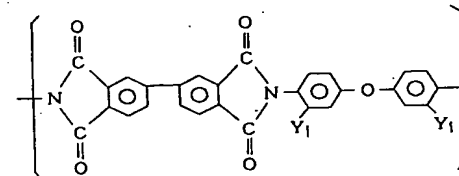
No. 7



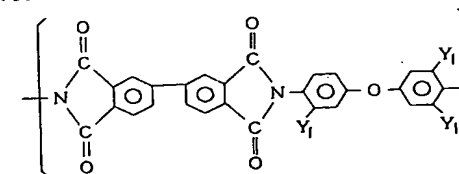
No. 8



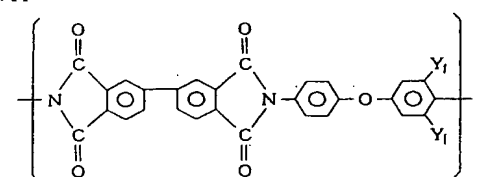
No. 9



No. 10



No. 11



本発明の感光性ポリイミドは、ポリイミド 0.5 g / N-メチル-2-ピロリドン 100 ml の濃度の溶液として 30℃ において測定した対数粘度が 0.1~1.5 特に 0.2~1.0 の範囲内にあるものが好ましい。

本発明のポリイミドを合成する際の上記ビフェニルテトラカルボン酸またはその酸二無水物と上記芳香族ジアミン化合物との使用割合は略等摩尔であり、それらの合成反応は、比較的低温下に、先ず重合反応を行わせ、次いでイミド化反応を行わせる二段階反応によるのが好ましい。

即ち、先ず、有機溶媒中で 100℃ 以下、好ましくは 80℃ 以下の反応温度で 1~48 時間重合反応を行い、次いで、この重合反応によって得ら

れるポリアミック酸溶液を有機溶媒で希釈した後、100℃ 以下、好ましくは 80℃ 以下の反応温度で無水酢酸、ピリジン、第 3 級アミンなどのイミド化剤を加えて 0.5~5 時間イミド化反応を行うのが好ましく、その結果本発明のポリイミドが合成される。

上記重合反応及び上記イミド化反応における有機溶媒としては、例えば N, N-ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホアミドなどが用いられる。

尚、本発明のポリイミドは、前記ビフェニルテトラカルボン酸またはその酸二無水物と前記芳香族ジアミン化合物とを有機溶媒中で 100℃ 以上の高温において一段階で重合・イミド化反応を行うことによって合成することができるが、前述の如く、二段階で行うことにより、安定した生成物を得ることができる。

特開昭59-108031(5)

本発明のポリイミドの合成に用いられる上記式(1a)で表される芳香族ジアミン化合物は、新規化合物であり、その合成法には制限されないが、その好ましい合成法としては、(モノ〜テトラ)アセチルアミノジニトロフェニルエーテルを加水分解して得られる(モノ〜テトラ)アミノジニトロフェニルエーテルと、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド又はケイ皮酸クロリドとを反応させ、次いで反応物を還元することによって目的とする芳香族ジアミン化合物を合成する方法を挙げることができる。

而して、本発明の感光性ポリイミドは、レリーフパターン形成材料として使用する場合、有機溶媒に溶解された溶液として用いられる。この有機溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリアミドなどをあげることができ、感光性ポリイミド溶液の好まし

い濃度は5〜30%である。

また、上記の感光性ポリイミド溶液に、必要に応じて、増感剤及び光重合開始剤やエチレン性不飽和基を有する光により2量化可能な化合物を添加させることができる。

上記増感剤及び光重合開始剤としては、ミヒラーズケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-ヒープチルアントラキノ、1, 2ベンゾ9, 10アントラキノ、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサント、1, 5アセナフテンなどをあげることができ、またその添加量は感光性ポリイミド100重量部に対して0.1〜10重量部が好ましい。

また、上記エチレン性不飽和基を有する光により2量化可能な化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トルメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロ

ールメタンテトラ(メタ)アクリレート、N, N-ジメチレンビス(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどをあげることができる。

本発明の感光性ポリイミドによれば、上記の如く感光性ポリイミド溶液を調整することにより次のようにしてレリーフパターンを形成することができる。

即ち、まず、上記の感光性ポリイミド溶液を基板上に塗布し、これを乾燥して有機溶媒を除去する。基板への塗布は、例えば回転塗布機で行うことができる。塗布膜の乾燥は150℃以下、好ましくは100℃以下で行う。この際減圧はしてもしなくてもよい。乾燥後、塗布膜にネガ型のフォトマスクチャートを置き、紫外線、可視光線、電子線、X線などの活性光線を照射する。この場合の活性光線としては紫外線が特に望ましい。次いで未露光の部分を現像液で洗い流すことによりポリイミドのレリーフパターンを得る。上記の現像液としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N,

N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホリアミドなどの溶剤又は該溶剤とメタノール、エタノールとの混合系を用いることができる。

上述の如く、本発明の感光性ポリイミドは、ポリマーの中に感光基(光重合可能な基)を有し、且つ有機溶媒に可溶であるため、光化学的手段によってレリーフパターンを容易に形成することができ、且つレリーフパターンを形成する場合、本発明のポリイミドは、感光性を有し、ポリイミドの耐熱性を保持するために、従来の非感光性ポリイミドのように、画像形成用の別の光硬化性物質を特に必要とせず、また、感光性ポリイミド(ポリイミド前駆体)のようにイミド化工程を必要としないため、工程の簡略化のみならず、素子への熱的影響や収縮による歪や応力を与えることがないなどの多くの優れた効果がある。しかも、本発明の感光性ポリイミドにより形成したレリーフパターンは、耐熱性、電気的及び機械的に優れたものであり、半導体工業における固体素子の絶

緑体膜やバッシェーション膜として有効であるばかりでなく、ハイブリッド回路やプリント回路の多層配線構造の絶縁膜やソルダーレジストとして用いることができる。

以下に、本発明の感光性ポリイミドの合成に用いられる芳香族ジアミン化合物の合成例、本発明の感光性ポリイミドの合成を示す実施例及び本発明の感光性ポリイミドの効果を示す種々の物性試験及びその結果を、比較例と共に挙げる。

ニトロジフェニルエーテル 50 g (0.18モル) を THF (テトラヒドロフラン) 800 ml とピリジン 86 g (1.08 ml) とからなる混合液に溶解した溶液に、アクリル酸クロリド 66 g (0.72モル) を THF 200 ml 溶液に溶解した溶液を室温で滴下して 1 時間半で加えた。その時温度が 24℃ から 35℃ まで上昇した。40～45℃ で更に 1 時間反応させた後、室温に戻し、反応液を濾過した。濾液を約 50 ml まで濃縮後、アンモニア水 (5%) 3 l の氷水中に注ぎ込み結晶を析出させた。結晶を濾集し室温で減圧乾燥した。

得られた結晶をシリカゲルクロマトグラフィー (ワコーゲル C-200 200 g、展開溶媒ベンゼン) により精製し、32.6 g の 4-アクリルアミド-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテルの、黄色結晶を得た。(収率 55%)

第三工程

4-アクリルアミド-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテルの還元

第二工程で得られた 4-アクリルアミド-3,

特開昭59-108031(6)

合成例 1

4-アクリルアミド-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテルの合成

第一工程

4-アセチルアミド-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテルの加水分解

4-アセチルアミド-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテル 60 g (0.19モル) にクライゼンアルカリ 300 ml (105 g の水酸化カリウムを 75 ml の水にとかした後メタノールで 300 ml としたもの) を加え溶解した後 70℃ で 10 分間加熱し、次いで 1000 ml の水を加え、赤褐色の結晶を析出させた。

結晶を濾集し、減圧下乾燥し 51.2 g の 4-アミノ-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテルを得た。(収率 98%)

第二工程

4-アミノ-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテルのアクリル化

第一工程で得られた 4-アミノ-3, 4'-ジ

4'-ジニトロジフェニルエーテル 16 g (0.05モル) を酢酸 60 g に溶解した溶液を、鉄粉 27 g を水 15 g と酢酸 15 g に懸濁させた溶液に攪拌しながら少量ずつ加えた。その時発熱があり、水冷し、50℃ 付近で反応させた。

反応後、アンモニア水 (25%) 200 ml の氷水中に注ぎ込みアルカリ性とした後、更に水を 600 ml 加え、エーテル-酢酸エチル (3:1) で抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去し、生成物 8 g を得た。(収率 60%)

融点 105～106℃

元素分析値

	C	H	N
実測値	53.00	3.68	15.78
計算値	52.37	3.30	15.27

又、生成物について、赤外吸収スペクトル及び H-NMR スペクトルを測定し、目的物であることを確認した。

BEST AVAILABLE COPY

特開昭59-108031(7)

合成例 2

4-シンナムアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルの合成

第一工程

4-アミノ-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテルのシンナムアミド化

合成例1の第一工程で得られた4-アミノ-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテル20g (0.07モル)をTHF 300 mlに溶解し、更にピリジン34.4g (0.44ml)を加えた溶液に、ケイ皮酸クロリド36g (0.21モル)をTHF 100 mlに溶かした溶液を室温で滴下して加えた。その時33℃まで発熱があり、滴下後40℃で1時間反応させた。反応液を水に注ぎ込み結晶を析出させ、結晶を濾別し、18.5gの4-シンナムアミド-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテルを得た。(収率63%)

第二工程

4-シンナムアミド-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテルの還元

第一工程で得られた4-シンナムアミド-3, 4'-ジニトロジフェニルエーテル17.8g (0.044モル)を600mlの酢酸に溶解し、この溶液を鉄粉45gを水15gと酢酸15gに懸濁させた溶液に激しく攪拌しながら少量ずつ添加し、反応温度は45~50℃で行った。

添加終了後、アンモニア水でアルカリ性にする。と沈澱が析出した。全量に水を適当に加え、酢酸エチルで抽出し、乾燥、溶媒除去後、黄色の生成物11.4gを得た。(収率75%)

融点 182~184℃

元素分析値

	C	H	N
実測値	72.97	5.62	12.22
計算値	73.02	5.54	12.17

又、生成物について、赤外吸収スペクトル及び¹H-NMRスペクトルを測定し、目的物であることを確認した。

合成例 3

3, 4'-ジアクリルアミド-3', 4-ジアミノジフェニルエーテルの合成

第一工程

3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルのアセチル化

市販の3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル56.9g (0.28モル)を酢酸150mlと水200mlに溶解し、4~5℃で無水酢酸60g (0.59モル)を一度に加えた。その時25℃まで発熱があった。その後50℃で15分間温めて反応を進行させた後、4ℓの水の中に注ぎ込み、白色の結晶を析出させた。沈澱物を濾集し、80.7gの3, 4'-ジアセチルアミドジフェニルエーテルの赤褐色の微粉末を得た。(収率99.0%)

第二工程

3, 4'-ジアセチルアミドジフェニルエーテルのニトロ化

第一工程で得られた3, 4'-ジアセチルアミドジフェニルエーテル100g (0.35モル)を酢

酸500mlに溶解した溶液を、発煙硝酸(比重1.52)1000gに5±1℃で滴下しながら加えた。滴下終了後10分間その温度に保った後、約20ℓの水に反応液を注ぎ込み、沈澱を析出させ、濾集し、乾燥した。精製はシリカゲルクロマトグラフィーで行った。即ち、50mmφ×500mlのクロマト管にシリカゲル(C-200)を200g充填し、その上部に粗収量物を粉末のまま置きベンゼンを展開溶媒として分離し、3, 4'-ジアセチルアミド-3', 4-ジニトロジフェニルエーテル分のみを分取し、45.5gを得た。(収率35%)

第三工程

3, 4'-ジアセチルアミド-3', 4-ジニトロジフェニルエーテルの加水分解

第二工程で得られた3, 4'-ジアセチルアミド-3', 4-ジニトロジフェニルエーテル45.5gを粉末のまま少しずつクライゼンアルカリ150ml(水酸化カリウム35.2gを水40mlに溶かした後メタノールで150mlとしたもの)に70~80

特開昭59-108031(8)

で攪拌しながら加えた。添加終了後更に10分間70℃で温めた。

室温に戻し、1.5 ℓの水水中に注ぎ込み結晶を析出させた。沈澱を濾集し乾燥し25.8gの茶色粉末を得た。精製はシリカゲルクロマトグラフィーで行った。すなわち、50mmφ×500mlのクロマト管にシリカゲル(C-200)を100g充填し、酢酸とベンゼンの1:1の混合溶媒を展開溶媒として分離した。溶出分溶媒を蒸発させ、25.4gの3, 4'-ジニトロ-3', 4'-ジアミノジフェニルエーテルの黄橙色粉末を得た。

第四工程

3, 4'-ジニトロ-3', 4'-ジアミノジフェニルエーテルのアクリル化

第三工程で得られた3, 4'-ジニトロ-3', 4'-ジアミノジフェニルエーテル25.4g(0.08モル)及びピリジン40g(0.5モル)テトラヒドロフラン400mlに溶解した溶液に、アクリル酸クロリド47.5g(0.53モル)をテトラヒドロフラン150mlに溶解した溶液を室温に加えた。そ

の時発熱があり、31℃まで上昇した。

滴下終了後、さらに50~55℃で1.5時間加熱した。反応終了後、室温に戻し、減圧濾過し、濾液と濾集物を得た。濾液を濃縮後、水1.5 ℓの中に注ぎ込み、これをアンモニア水でアルカリ性にし、黄色綿状物を析出させた。濾集し、1.6gの3, 4'-ジアクリルアミド-3', 4'-ジニトロジフェニルエーテルを得た。

一方、濾集物を水1.5 ℓに注いだ後、アンモニア水でアルカリ性にすると同じように赤褐色の沈澱を生じた。減圧濾集し、濾集物を乾燥し、粗3, 4'-ジアクリルアミド-3', 4'-ジニトロジフェニルエーテルを34.3g得た。精製はシリカゲル(C-200)200gを50mmφ×500mlのクロマト管に充填し、上記粗収量物を上部に置き、ベンゼンと酢酸エチルの1:1(vol)の混合溶媒を展開溶媒としてクロマトグラフィー分離し、21gの3, 4'-ジアクリルアミド-3', 4'-ジニトロジフェニルエーテルを得た。(収率60%)

第五工程

3, 4'-ジアクリルアミド-3', 4'-ジニトロジフェニルエーテルの還元

第四工程で得られた3, 4'-ジアクリルアミド-3', 4'-ジニトロジフェニルエーテル20g(0.05モル)を酢酸30.0gに溶かした溶液を、鉄粉100gを水50gと酢酸100gに懸濁させた溶液に攪拌しながら少量ずつ加えた。その時発熱があり、水冷し、50℃付近で反応させた。反応液をアンモニア水(25%)500mlと水5 ℓの水水中に注ぎ込みアルカリ性とした後、エーテル-酢酸エチル(3:1)で抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を除去して、生成物10.2gを得た。(収率60%)

融点 81~82℃

元素分析値

	C	H	N
実測値	54.83	3.77	13.25
計算値	54.48	3.54	14.07

又、生成物について、赤外吸収スペクトル及び

H-NMRスペクトルを測定し、目的物であることを確認した。

実施例1

N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 41.5mlに3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物5.56gと4-アクリルアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル5.09gを加え30℃で20時間攪拌して反応させ、ポリアミッ酸を得た。

次に、NMP156mlを加えポリアミッ酸を希釈したのち、無水酢酸38.6g、ピリジン14.7g、ベンゼン30.2ml及びNMP26.0mlを加え、50℃で1時間反応させイミド化物(前記構造単位No1からなる感光性ポリイミド)を得た。

イミド化物溶液中にメタノールを滴下して加え、ポリイミドを析出させ濾別して、黄色のポリイミド粉末を得た。

実施例2及び3

実施例1で用いた4-アクリルアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルの代わりに、4-

特開昭59-108031(9)

シンナムアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、及び3, 4'-ジアクリルアミド-4, 3'-ジアミノジフェニルエーテルをそれぞれ用いて実施例1と同様な反応を行い、それぞれ前記構造単位No 2及びNo 3からなる感光性ポリイミドを得た。

物性試験

上記実施例1～3で得たポリイミドについて下記(1)～(5)の物性試験を行い下表に示す結果を得た。

(1)ポリイミドの粘度

ポリイミド0.5g NMP 100mlの濃度のポリイミド溶液を30℃で対数粘度を測定した。

(2)ポリイミドの成膜性

厚さ約10μのポリイミドフィルムをガラス板上に作成し、これを水に浸して剥離し、180°に折り曲げ、クラックのない場合を○、クラックありを△、製膜時にクラックの生じるものを×とした。

(3)ポリイミドフィルムの溶解性

厚さ約10μのポリイミドフィルムを室温でN

MP中に浸漬し攪拌し、溶解性を観察して、溶解性の良否を判定した。

(4)熱分解開始温度

理学電気機製差動熱天秤TG-DSCにより、重量減の開始温度を測定した。

(5)光硬化特性

ポリイミドの10% NMP溶液に6phrのミヒラーズケトン添加して調整した感光性ポリイミド溶液をガラス板上に回転塗布機(2000～5000rpm)を用いて、数μの厚さ(下表参照)に塗布し、圧力1～2mmHgの減圧下、50℃で5時間乾燥して薄膜を作成し、この薄膜について下記の光感度及び解像力の試験に供した。

①光感度

上記薄膜を、超高圧水銀灯(ジェットライト2kW)を用いて、照度7.2mW/cm²(350mμ)で照射して光硬化させ、光硬化する迄の光照射量(J/cm²)を測定した。

②解像力

上記薄膜についてテストチャートとして凸版印刷

製ネガ型テストチャート(ドッパンテストチャートN、最小線巾0.98±0.25μ)を用いてレリーフパターンを形成し、パターンの良否を判定した。

感光性 ポリイミド	対数粘度 (30℃)	薄 膜		熱分解開始温度 (℃)	光硬化特性		
		成膜性	溶解性		光 感 度		解像力
					薄 膜 厚 さ (μ)	光 照 射 量 (J/cm ²)	
実施例1	0.56	○	良	345	1.2	2.0	良
実施例2	0.39	○	良	330	1.0	7.0	良
実施例3	0.20	△	良	320	3.0	1.0	良

比較例

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)45.4mlに3, 3', 4, 4'-ピロメリット酸二無水物5.21gと4-アクリルアミド-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル5.09gを加え30℃で20時間攪拌して反応させ、ポリアミック酸を得た、その対数粘度は0.37であった。

次に、上記のポリアミック酸溶液にNMP 170mlを加え希釈したのち、無水酢酸48.7g、ピリジン18.6g、ベンゼン33.0ml及びNMP 28.4mlを加え、50℃で1時間反応させ、イミド化物を得た。

イミド化物溶液中にメタノールを滴下して加え、ポリイミドを析出させ、濾別して、黄色のポリイミド粉末を得た。

このポリイミド粉末の2% NMP溶液を室温中で数時間攪拌し溶解し、この溶液を用いてガラス板上に厚さ約10μのポリイミドフィルムを作成した。このポリイミドフィルムはNMP溶液中で60分以上室温で攪拌したが溶解しなかった。

従って、このポリイミドでの光感度、解像力は測定不能であった。

特許出願人

宇 部 興 産 株 式 会 社

代理人弁理士

羽 鳥

修



特開昭59-108031(10)

手 続 補 正 書 (方式)

手 続 補 正 書

昭和58年4月15日

昭和58年10月22日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

特願昭57-218088号

1. 事件の表示

特願昭57-218088号

2. 発明の名称

感光性ポリイミド

2. 発明の名称

感光性ポリイミド

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人
字 部 興 産 株 式 会 社

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
(020) 字部興産株式会社

4. 代 理 人

東京都港区赤坂九丁目6番29号
パシフィック乃木坂601号
①107 電03(479)2531
(7653) 弁理士 羽 鳥 修

4. 代 理 人

東京都港区赤坂九丁目6番29号
パシフィック乃木坂601号
①107 電03(479)2
(7653) 弁理士 羽 鳥 修

5. 補正命令の日付

昭和58年3月29日(発送日)

5. 補正命令の日付

自発補正(出願日から1年3月以内の補正)

6. 補正の対象

願書及び明細書全部

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別紙添付の通り、願書及び明細書全部を黒色により鮮明に記載したものに補正(浄書のため内容に変更なし) 以上

待許庁

58.4.16

7. 補正の内容

(1) 第22頁12~15行の元素分析値の表を次の通り補正。

「元素分析値 (C₁₅H₁₅N₃O₂として)

	C	H	N
実測値(%)	66.46	5.71	15.60
計算値(%)	66.90	5.61	15.60」

以上